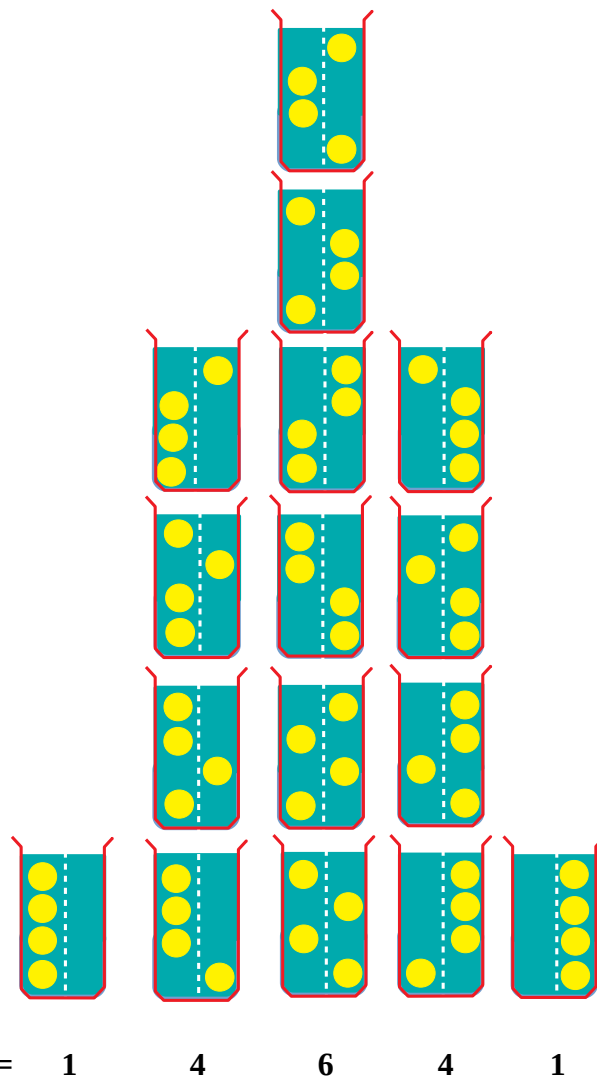


Die rätselhafte Größe E.

Was kann man sich unter „Entropie“ vorstellen?



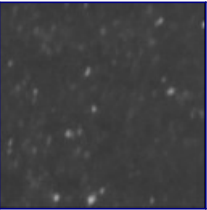
1. Die Beobachtung

Etwas Farbe, in ein Glas Wasser getan, verteilt sich gleichmäßig über die gesamte Wassermenge (Bild 1. Eine ähnliche Bildfolge findet sich unter NN 1).



Bild 1 Diffusion. Farbe breitet sich gleichmäßig aus.

Ein Tropfen Parfüm verdunstet, der Duft ist bald im ganzen Raum. Das erscheint uns selbstverständlich. Ölteppiche breiten sich aus. Sie zeigen keine Neigung, sich in den Tanker zurück zu ziehen, aus dem sie ausgelaufen sind. Dies würde jeder Erfahrung widersprechen. Aber weshalb ist das so? Der Physiker Ludwig Boltzmann hat sich Gedanken darüber gemacht und dieses Verhalten mit der ständigen Bewegung der Moleküle sowie damit erklärt, dass bestimmte, zufällige räumliche Verteilungen häufiger vorkommen und andere nur ganz selten.

 <p>Lizenzhinweis in NN2</p>	<p>Bild 1 Moleküle bewegen sich ständig (NN 2). Entdeckt hat das ein Biologe (Brown, 1905), nach ihm wird dies als die „Brownsche Bewegung“ bezeichnet (Im 19. Jhdt. wurden ganz allgemein kleine Teilchen als Moleküle bezeichnet). Die Objekte, die Brown untersuchte, waren allerdings in Wasser suspendierte Pollen, Ruß und feinste Metallspäne. Diese werden durch die Moleküle der Flüssigkeit ständig angestoßen und in Bewegung gehalten.</p>
--	---

2. Mikro- und Makrozustände

Frösche, an einer Stelle ins Wasser gesetzt, verteilen sich schnell über den ganzen Teich (Bilder 2, 3). Das hängt nicht nur mit ihrer Beweglichkeit zusammen, sondern auch damit, dass es für unterschiedliche räumliche Verteilungen der Frösche ganz unterschiedlich viele Möglichkeiten gibt.

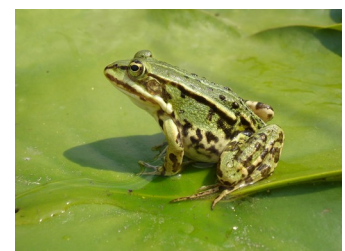


Bild 2 Teichfrosch
Lizenzhinweis s. NN3.

Man teilt den Teich in Zellen ein, die gerade so groß sind, dass vier Frösche in einer Teichhälfte Platz finden. Sind alle vier in dieser Hälfte versammelt und in der anderen schwimmt keiner, dann gibt es nur diese eine Möglichkeit der Verteilung (sie noch einmal untereinander zu vertauschen würde nichts Neues an Verteilungen bringen). Aber vier Möglichkeiten sind es, wenn jeweils ein Frosch rechts schwimmt. Gucken wir ab und zu hin, dann werden wir deutlich öfter einen der Frösche rechts schwimmen sehen, aber nur selten, dass sich alle vier links (oder rechts) drängen.

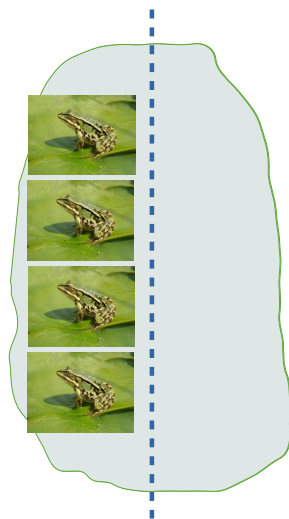
Bild 3

Jede einzelne der fünf Aufteilungen, z.B. auch diese rechts, heißt ein „Mikrozustand“. Nach Boltzmann eine „Komplexion“.

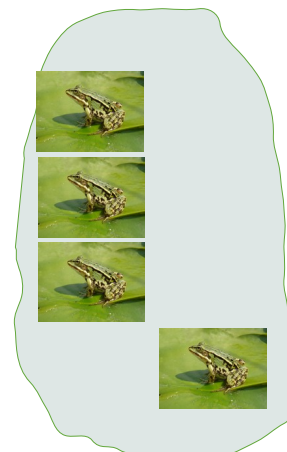
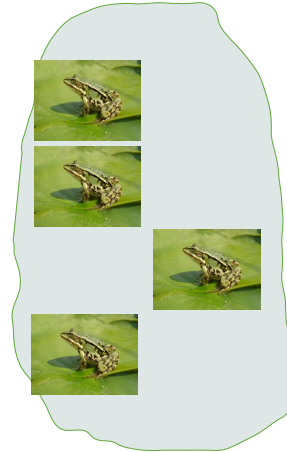
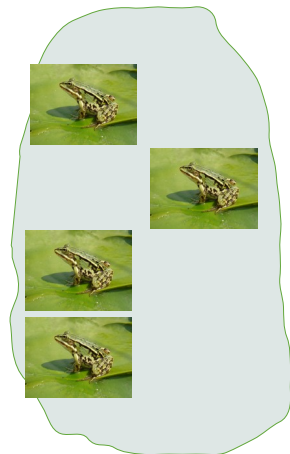
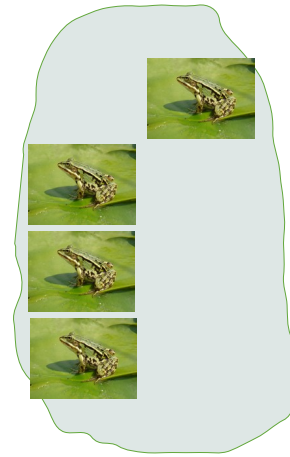
Sind anfangs alle Frösche auf einer Seite, dann besteht eine Tendenz, sich auf beide Seiten zu verteilen.

Rechts sind Beispiele gezeigt, bei denen jeweils in Frosch ausbüxt.

Vier Fälle sind möglich.



W=1



Aufteilungen mit gleich vielen Fröschen auf einer Seite sind untereinander ähnlich, sie bilden zusammen einen „Makrozustand“. Der Makrozustand „3 zu 1“ hat das

„Statistische Gewicht“ $W=4$.

Statt der Frösche nehmen wir nun farbige Moleküle in einem Becherglas mit Lösemittel:

W = 1	4	6	4	1
<p>Bild 4</p> <p>Weil sich die Moleküle bewegen, wechseln sie ständig von einem Mikrozustand in einen anderen. Jeder Mikrozustand ist gleich häufig.</p> <p>Insgesamt sind es 16 mögliche Mikrozustände. Diese bilden fünf „Makrozustände“.</p> <p>Ein Makrozustand umfasst alle Verteilungen, die nach mindestens einem Kriterium gleich sind. Hier ist es die Zahl der Moleküle auf einer Seite.</p> <p>Der Makrozustand in der Mitte mit sechs ähnlichen Verteilungen ($W=6$) wird am häufigsten beobachtet.</p> <p>Und je mehr Teilchen es sind, desto wahrscheinlicher wird die Gleichverteilung gegenüber der einseitigen Anordnung.</p> <p>Hätte man anstelle der vier Moleküle zehn, so wäre der Zustand mit je 5 Molekülen links und rechts 252mal so wahrscheinlich wie alle zehn Moleküle auf nur einer Seite.</p> <p>$W =$ „statistisches Gewicht“</p>				

Auch wenn ein bestimmter Makrozustand der häufigste ist, so heißt das nicht, dass sich seine Mikrozustände unmittelbar nacheinander einstellen. Ähnlich im Sinn eines Makrozustands sind Anordnungen, die sich im Experiment gleich verhalten. Beobachtet man z.B. die Fluoreszenz der Moleküle, dann ist innerhalb eines Makrozustands mit $W=4$ die Strahlungsintensität aus der einen Hälfte dreimal so hoch wie aus der anderen.

In der Praxis ist es in erster Linie wichtig, dass Moleküle die Tendenz haben, sich gleichmäßig über den Raum zu verteilen. Dieser Makrozustand hat die höchste Wahrscheinlichkeit. Beinahe-Gleichverteilungen sind zwar auch häufig, ihr statistisches Gewicht nimmt aber mit zunehmender Asymmetrie in den Molekülzahlen in den Teilbereichen rapide ab.

3. Formulierungen des Entropiebegriffs

Ludwig Boltzmann nahm an, dass die Teilchen eines Gases durch Stöße ihre Geschwindigkeiten so lange änderten, bis sie eine bestimmte Geschwindigkeits-Verteilung erreicht hätten (Maxwell-Boltzmann-Verteilung, NN 4). Er konstruierte eine Funktion H (der griechische Großbuchstabe Eta für E), an der man dieses Verhalten studieren kann. Diese Funktion kann nur zu-, aber nie abnehmen, und er brachte diese mit dem schon früher geprägten Begriff „Entropie“ in Verbindung (NN 5, NN 6).

Heute lautet der Ausdruck für die Entropie S

$$S = k \cdot \ln W$$

Das k kam später hinzu, seine Größe wurde noch nicht von Boltzmann bestimmt. Und weshalb der natürliche Logarithmus des statistischen Gewichts W ? Damit wird noch ein weiteres Gesetz des Zufalls berücksichtigt.

<p>Zwischenbilanz:</p> <p>Die Triebfeder für den ständigen Wechsel in der räumlichen Anordnung oder Verteilung der Moleküle ist die Brownsche Bewegung.</p> <p>Das statistische Gewicht W sagt uns, wie häufig sich ein bestimmter Makrozustand einstellt. Der Makrozustand „Gleichverteilung“ hat die meisten Mikrozustände, das größte statistische Gewicht W.</p> <p>Die Entropie erhält man über den Logarithmus des statistischen Gewichts, $S = k \cdot \ln W$.</p> <p>Extreme Ungleichverteilungen treten selten auf, sie haben ein geringes statistisches Gewicht und damit eine niedrige Entropie.</p> <p>Der Trend zum Zustand hoher Entropie ist eine Folge der autonomen, unabhängigen Molekülbewegung.</p> <p>Die Entropie kann nichts bewirken. Sie ist nur eine Messgröße für das, was sich durch die Brownsche Bewegung von selbst ergibt, nämlich für den Trend zur immer gleichmäßigeren Verteilung der Moleküle, von niedriger zu hoher Wahrscheinlichkeit, von Mikrozuständen mit niedrigem W zu hohem.</p>	<p>Triebfeder Brownsche Bewegung</p> <p>W, das statistische Gewicht</p> <p>$S = k \cdot \ln W$</p> <p>Dass sich ein Ölteppich in den Tanker zurückzieht, ist theoretisch möglich, aber unwahrscheinlich.</p> <p>Die Entropie misst eine Wahrscheinlichkeit</p>
--	--

4. Weshalb der Logarithmus?

Ein Stück Materie kann man beschreiben mit Hilfe der Zustandsgrößen, darunter versteht man z.B. das Volumen, die Masse, den Energieinhalt, aber auch die Entropie. Die genannten Zustandsgrößen heißen „extensiv“, weil sie von der Substanzmenge abhängen. Diese Größen kann man an der Materie, so wie sie sich uns momentan zeigt, messen (im Gegensatz zB zur Arbeit, die erst dann geleistet und messbar wird, wenn sich die Materie ändert, ausdehnt). Hat man zwei Substanzen, dann kann man deren extensive Zustandsgrößen addieren. Das ist auch bei der Entropie so.

Nun hängt aber die Entropie von statistischen Gewichten ab. Diese messen Wahrscheinlichkeiten. Und Wahrscheinlichkeiten unabhängiger Systeme, A und B, müssen multipliziert werden, um die Wahrscheinlichkeit, das statistische Gewicht, des Gesamtsystems AB zu erhalten,.

Betrachten wir nur die Fälle, wo A im Zustand $W_A=4$ ist und B im Zustand $W_B=6$, dann sind 24 Kombinationen möglich, die im Lauf der Zeit eintreten werden und zusammen einen Makrozustand des Systems AB bilden. Das statistische Gewicht W_{AB} dieses einen Makrozustands des Gesamtsystems ist dann 24. Im Fall, dass beide Systeme im Zustand $W=6$ sind, gibt es einen Makrozustand für das Gesamtsystem mit einem W_{AB} gleich 36. Das heißt allerdings nicht, dass diese 36 Kombinationen nacheinander auftreten. Aber alle haben eine gleiche Eigenschaft.

Damit aber die Entropien addiert werden können, muss man eine geeignete Funktion finden, die aus einer Multiplikation der W 's eine Summe $S_{AB} = S_A + S_B$ macht. Und das leistet der Logarithmus:

Wenn $S = \ln W$, dann ist $S_{AB} = S_A + S_B = \ln W_A + \ln W_B = \ln (W_A \cdot W_B)$

Die Entropie ist ein Maß für eine Wahrscheinlichkeit, sie misst diese über eine logarithmische Funktion. Das war der Stand zur Zeit Boltzmanns.

5. Wie kommt das k in die Entropie?

Die Entropieänderung im Verlauf einer Expansion kann auf zwei Arten ermittelt werden: Aus der statistischen Überlegung zur Entwicklung der räumlichen Molekülverteilungen (Boltzmann) und aus einer thermodynamischen Messung (Clausius).

5.1 Entropie aus der Molekülverteilung

Ein ideales Gas befindet sich anfangs in nur einer Hälfte eines Behälters (Bild 5). Dann wird in der Zwischenwand eine Öffnung freigegeben und das Gas strömt über. Da es keine Arbeit leistet, bleibt die Temperatur gleich [Versuch von Gay-Lussac (1807)]. Und da setzt das Rechenmodell in der Vorstellung nach Boltzmann an.

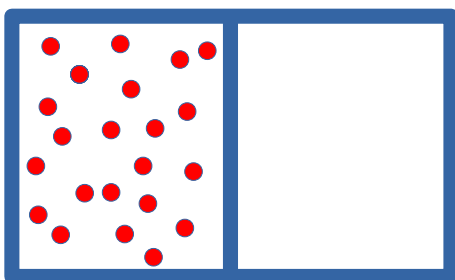


Bild 5a

Statistisches Gewicht W_1
Die Moleküle sind links konzentriert.

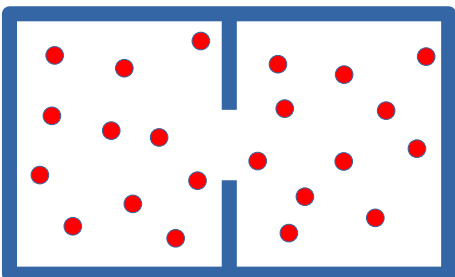


Bild 5b

Statistisches Gewicht W_2 .
Die Moleküle sind ohne Arbeitsleistung in das doppelte Volumen ausgeströmt. Die Temperatur ist dieselbe geblieben. Das W hat sich deutlich erhöht und damit das $\ln W$. Nach Boltzmann entspricht die Differenz der $\ln W$ dem Entropiezuwachs.

Das W eines Makrozustands ist $W = \frac{N!}{N_1! \cdot N_2!}$, mit $N_1 + N_2 = N$

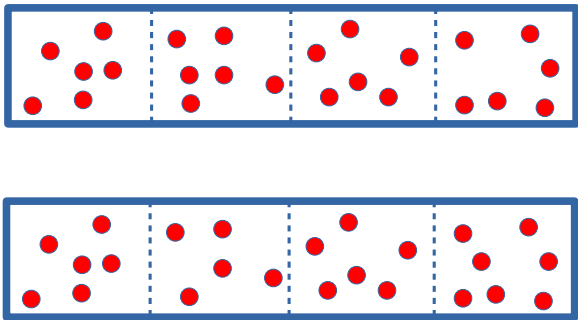
wobei N die Gesamtzahl und N_1 und N_2 die Zahl der Moleküle in den beiden Hälften sind. Die Division durch $N_1!$ und $N_2!$ soll verhindern, dass die Permutationen innerhalb eines Teilbereichs mitgezählt werden, so dass nur die neuen Verteilungsmöglichkeiten zwischen den Räumen gezählt werden. Für $N=1\text{mol} = 6 \cdot 10^{23}$ Moleküle ergibt das für die meisten Makrozustände eine riesige Zahl. Es ist von Vorteil, dass nur der Logarithmus gebraucht wird und für $N!$ die Näherungsformel von Stirling verwendet werden kann, und auch diese in verkürzter Form, so dass $N! \approx N^N$ wird und $\ln(N!) \approx N \cdot \ln(N)$. Vor der Expansion gibt es nur einen einzigen Mikrozustand

$$W_1 = \frac{1\text{mol}!}{1\text{mol}! \cdot 0!} = 1 \quad [0!=1] \quad \text{und bei exakter Gleichverteilung } W_2 = \frac{[6 \cdot 10^{23}]!}{[3 \cdot 10^{23}]! \cdot [3 \cdot 10^{23}]!}$$

Mikrozustände. Die Logarithmen sind $\ln W_1 = 0$ bzw. $\ln W_2 \approx 6 \cdot 10^{23} \cdot \ln[6 \cdot 10^{23}] - 2 \cdot 3 \cdot 10^{23} \cdot \ln[3 \cdot 10^{23}] = 6 \cdot 10^{23} \cdot \ln 2$.

Damit wird die Differenz der Logarithmen der statistischen Gewichte der Molekülverteilungen zwischen dem doppelten und dem einfachen Volumen $\ln W_2 - \ln W_1$ ebenfalls $\approx 6 \cdot 10^{23} \cdot \ln 2$.

Für Boltzmann war der Ausdruck $\ln W$ zumindest proportional zur Entropie, wenn sie auch zahlenmäßig mit der von Clausius thermodynamisch gemessenen noch nicht übereinstimmte. Außerdem ist $\ln W$ dimensionslos.

<p>Bild 6 Verteilung auf das Vierfache des Ausgangsvolumen, mit gleich vielen Molekülen in jedem Teilvolumen.</p> <p>Unten ist ein Mikrozustand gezeigt, der nicht der genauen gleichmäßigen Verteilung entspricht. Auch diese Zustände tragen zum statistischen Gewicht des expandierten Zustands bei. Da deren statistische Gewichte mit zunehmend ungleicher Verteilung stark abfallen sowie aufgrund des Logarithmus genügt für die Betrachtung in erster Näherung das höchste W, das der Gleichverteilung.</p>	
--	--

Die statistischen Gewichte, wieder für 1mol lauten:

$$W_1 = \frac{1\text{mol}!}{1\text{mol}! \cdot 0! \cdot 0! \cdot 0!} = 1 \quad \text{und } W_4 = \frac{[6 \cdot 10^{23}]!}{[1,5 \cdot 10^{23}]! \cdot [1,5 \cdot 10^{23}]! \cdot [1,5 \cdot 10^{23}]! \cdot [1,5 \cdot 10^{23}]!} \quad \text{und}$$

der Logarithmus

$$\ln W_4 = 6 \cdot 10^{23} \cdot \ln(6 \cdot 10^{23}) - 4 \cdot 1,5 \cdot 10^{23} \cdot \ln(1,5 \cdot 10^{23}) = 6 \cdot 10^{23} \cdot [\ln(6 \cdot 10^{23}) - \ln(1,5 \cdot 10^{23})] = 6 \cdot 10^{23} \cdot \ln 4.$$

Die Differenz zwischen den statistischen Gewichten W_4 und W_2 (oben) beträgt

$$6 \cdot 10^{23} \cdot \ln 4 - 6 \cdot 10^{23} \cdot \ln 2, \text{ also ebenfalls } 6 \cdot 10^{23} \cdot \ln 2,$$

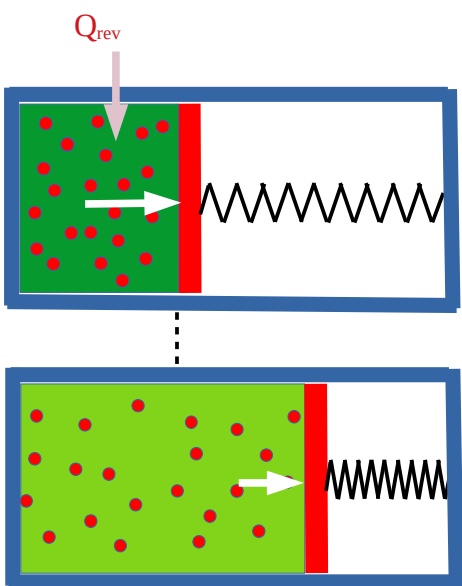
wie bei Verdopplung des Volumens zu erwarten.

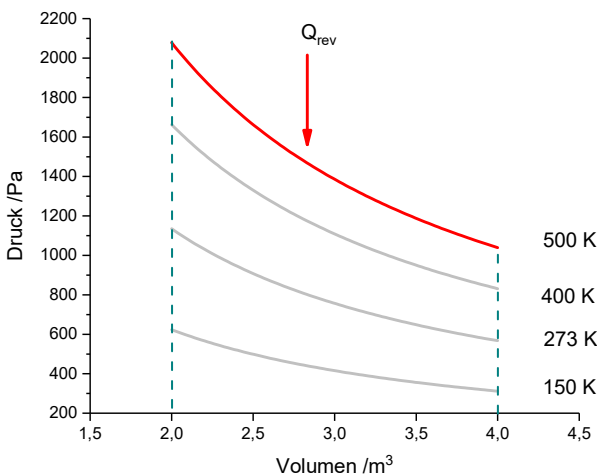
5.2 Entropie, thermodynamisch gemessen

Clausius (1865) prägte als erster den Entropiebegriff aus einer Beobachtung an der isothermen Ausdehnung, mit **Wärmeumsatz** und unter **Arbeitsleistung** (Bild 7).

Er nannte die Größe Q_{rev}/T Entropie.

Nach Einsatz von Wärme und erbrachter Arbeitsleistung ist die Verteilung der Moleküle wie auch die Temperatur dieselbe, als wenn man das Gas hätte einfach ausströmen lassen. Somit kann man die Entropieänderungen nach Bild 5 und 7 gleichsetzen. Sie gehen aber auf ganz unterschiedliche Messungen und Rechnungen zurück: In Bild 5 (Boltzmann-Modell) ändert sich während des Ausströmens der Logarithmus der statistischen Gewichte (diese sind dimensionslos), während dieser Differenz nach Clausius (Bild 7) ein einziger Messwert Q_{rev}/T entspricht (mit der Dimension J/K). Verschieden sind auch die Zahlenwerte.

	<p>Bild 7</p> <p>Entropie nach Clausius.</p> <p>Man lässt ein Gas, das unter Druck steht, sich ausdehnen, wobei eine Wand des Gefäßes langsam zurückweicht. Es leistet Arbeit. Die Feder ist nur symbolisch zu verstehen, da der Gasdruck mit der Ausdehnung nachlässt. Nach Wedler (1982) kann ein Gewicht über eine variable Hebelübersetzung den Druck gerade kompensieren. Man liefert immer soviel Wärme Q_{rev} nach, dass die Temperatur gleich bleibt.</p> <p>Nach Ausdehnung auf das doppelte Volumen hat man zwar Wärme eingebracht, die entsprechende Energie hat aber das System verlassen und ist mechanisch als potenzielle Energie gespeichert. Auch die Temperatur ist dieselbe geblieben.</p>
--	---

	<p>Bild 8</p> <p>Isotherme Expansion. Man lässt gerade soviel Wärme Q nachfließen, dass die Temperatur entlang einer Kurve konstant bleibt und die Arbeit bei der Ausdehnung extern gespeichert wird.</p> <p>In diesem Beispiel verdoppelt sich das Volumen. Schließlich haben sich die Moleküle bei gleichbleibender Temperatur auf das zweifache Volumen verteilt, ganz so, als hätte man nur eine Schleuse geöffnet.</p> <p>Die Fläche unter der Kurve entspricht der übertragenen Energie. Diese strömt als Wärme in das System und verlässt es gleichzeitig als Arbeitsleistung.</p>
---	---

Anfangs- und Endzustand sind gleich wie nach der Teilchenvorstellung (Bild 5), so auch die Entropieänderung. Und deshalb setzte Max Planck die Konstante

$$k (=1,381E-23 \text{ Joule/Kelvin}) \text{ vor das } \ln W. \text{ Damit wird } S = k \cdot \ln W$$

(Es ist übrigens dasselbe k wie bei $k \cdot T$ als Energie pro Schwingungsfreiheitsgrad).

Wie sieht das in Zahlen aus?

Für 1 Mol und eine Verdopplung des Volumens ist $\ln W_2 - \ln W_1 = 6 \cdot 10^{23} \cdot \ln 2$; mit k multipliziert:

$$\Delta S(W_2 - W_1) = 5,75 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}.$$

Wie groß ist, im Vergleich dazu, Q_{rev}/T ?

Das Q_{rev} entspricht der Arbeit. Diese ist gleich der Fläche unter der Kurve, also das Integral über

$$\int p dV = nRT \int \frac{dV}{V}, \text{ und nach Division durch } T: \frac{Q_{\text{rev}}}{T} = nR \cdot \ln(V_2/V_1),$$

also etwas von der Temperatur Unabhängiges. Mit $n=1$ und $R=8,314 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$ erhält man

$$\frac{Q_{\text{rev}}}{T} = R \cdot \ln 2 = 5,76 \text{ Joule/(Mol} \cdot \text{K)}.$$

Ergebnis:

Der Ausdruck $Q_{\text{rev}}/T = nR \cdot \ln(V_2/V_1)$ enthält dieselbe Volumenvergrößerung wie beim Ausströmversuch, und zwar in logarithmischer Form, so dass er einer Entropieänderung im Sinn der Boltzmann-Vorstellung entspricht. Beide Vorgänge erfolgen isotherm.

6. Was kann die spontane Entropievermehrung bewirken?

Die Brownsche Bewegung bewirkt, dass die Bewegung einzelner Moleküle, die durchaus umkehrbar ist, zu einer nicht umkehrbaren Gesamtverteilung führt. Wenn aber nun die Entropie nur ein Maß ist für eine Wahrscheinlichkeit, wie kann es dann im Verlauf einer spontanen Zunahme der Entropie zu Effekten kommen, bei denen sich die Temperatur ändert oder diese, in einem anderen Fall, trotz Wärmeeintrag konstant bleibt oder wo Ausdehnungsarbeit geleistet wird, wie bei der Osmose? Und wer leistet sie? Die Moleküle, die ihre kinetischen Energie dafür einsetzen. Aber Energie aus dem Nichts schaffen können sie nicht.

Erst zum Begriff der absoluten Temperatur T : Sie ist ein Maß für die kinetische Energie der Moleküle, denn nur damit können diese Energie auf ein Thermometer übertragen. Wird kinetische Energie in potenzielle umgewandelt, so ist das vom energetischen Standpunkt aus unerheblich, aber es beeinflusst die Temperatur.

6.1 Bisher war von idealen Gasmolekülen die Rede. Bei diesen führt der Überströmversuch in ein größeres Volumen zu keiner Temperaturänderung (allerdings braucht es eine Weile bis zur Einstellung des Temperaturgleichgewichts). Reale Moleküle hingegen üben Anziehungskräfte auf einander aus. Sie können sich zwar mit Hilfe ihrer kinetischen Energie ebenfalls über einen größeren Raum ausbreiten, verlieren dabei aber einen Teil ihrer Bewegungsenergie zugunsten der potenziellen. Mit anderen Worten: Sie werden kälter. Dies wird beim **Joule-Thomson-Effekt** genutzt (Joule, Thomson (1852)).

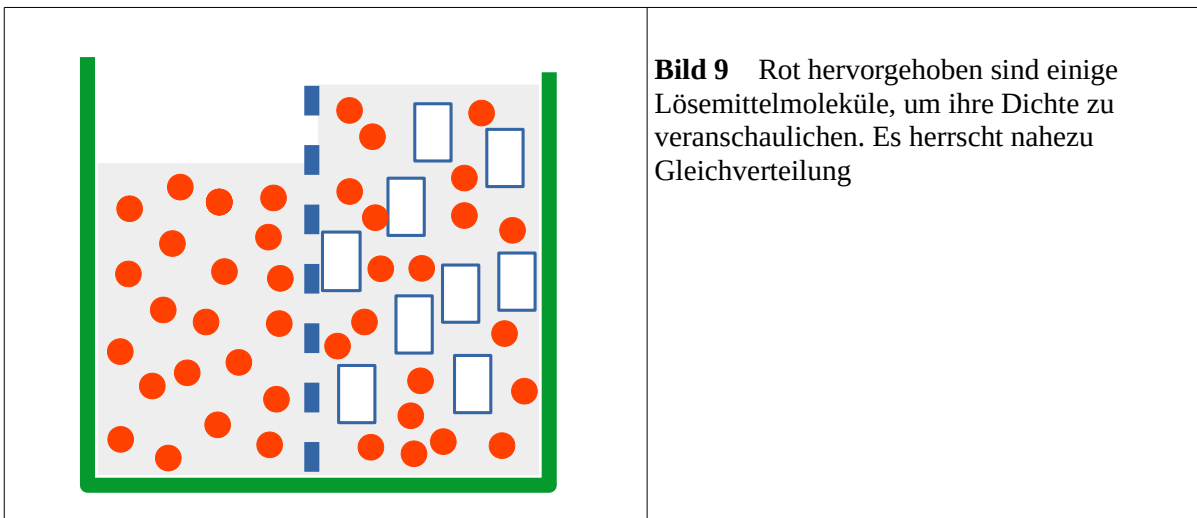
6.2 Schmelzvorgang Wird ein Festkörper erwärmt, dann nimmt die kinetische Energie der Gitterbausteine zu. Nähert er sich dem Schmelzpunkt, wird das Gitter gelockert. Dabei erhöht sich die potenzielle Energie auf Kosten der kinetischen, damit auch der Abstand der Gitterbausteine voneinander und sie „gehen auf Wanderschaft“. Dass sie alle gleichzeitig wieder auf ihre Gitterplätze zurückfinden und ihre potenzielle Energie wieder gegen kinetische eintauschen, ist extrem unwahrscheinlich, da sie ja jetzt mehr Raum zur Verfügung haben und mehr Mikrozustände W bilden können. Weiter zugeführte Energie wird fast vollständig für die Erhöhung des Abstands verbraucht, da dies zu mehr Mikrozuständen führt, also zu einem Zustand mit höherer Wahrscheinlichkeit. Die kinetische Energie bleibt weitestgehend konstant.

Setzt man für Q_{rev} die Schmelzenthalpie und für T die Schmelztemperatur ein, kann $\frac{Q_{\text{fus}}}{T_{\text{fus}}}$

gedanklich mit dem Zuwachs an Bewegungsraum in Verbindung gebracht werden, in dem sich die Gitterbausteine mit zunehmendem Schmelzvorgang frei bewegen können. (Das gilt auch für Wasser, dessen Dichte beim Schmelzen zunimmt, da sich nach Auflösen der hexagonalen Struktur der Spielraum für die Bewegung der Moleküle vergrößert.)

6.3 Osmose

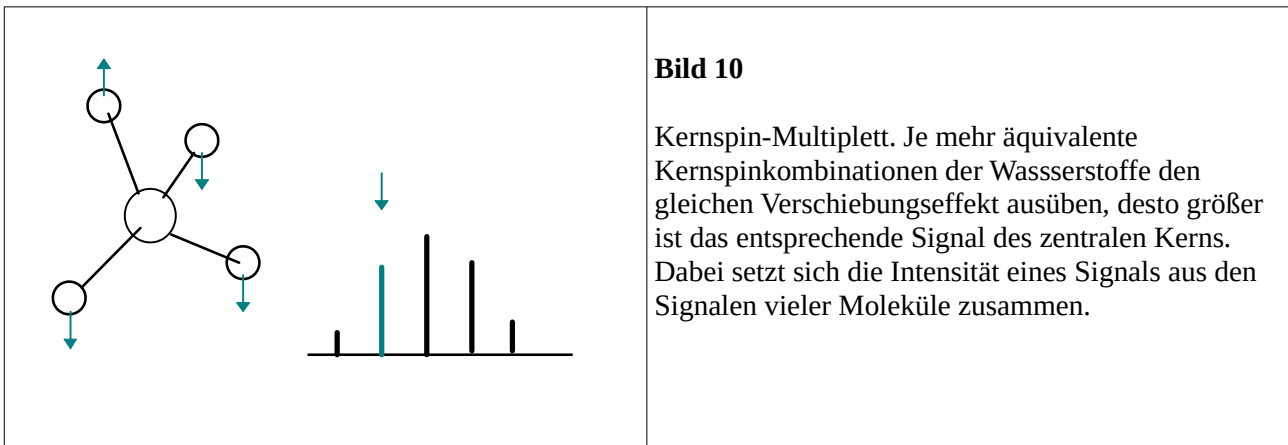
Auf beiden Seiten einer porösen Wand ist Lösemittel, auf einer sind jedoch auch noch große Zuckermoleküle (Bild 9). Während das Lösemittel ungehindert durch die Poren kommt, können das die Zuckermoleküle nicht. Da diese auf ihrer Seite einen Teil des Raums beanspruchen, ist da auch weniger Lösemittel in unmittelbarer Nähe zur Wand und den Poren (NN 7).



Auf der reinen Lösemittelseite drängen sich die Moleküle dichter um die Poren, so dass sie in größerer Zahl auf die Zuckerseite wechseln als umgekehrt. Sie heben den Flüssigkeitspegel an.

6.4 Kernspin-Multipletts am NH_4^+ und $^{13}\text{CH}_4$. Wasserstoff mit dem Kernspin $\frac{1}{2}$ kann in zwei Richtungen orientiert sein, parallel oder antiparallel zum äußeren Magnetfeld (Bild 10). Sind mehrere Wasserstoffe um einen Kern, ebenfalls mit Spin, angeordnet, dann können sie, je nach Orientierungsmuster (= Mikrozustände), die Resonanzfrequenz des zentralen Kerns unterschiedlich beeinflussen. Je mehr Mikrozustände der peripheren Wasserstoffe das Signal des zentralen Atoms um den gleichen Betrag verschieben, desto stärker wird diese Komponente des Multipletts. Dessen

Intensitätsverteilung (1:4:6:4:1 bei NH_4^+ bzw. $^{13}\text{CH}_4$) ist ein Maß für die Entropie der jeweiligen Spinkombinationen der beteiligten Wasserstoffkerne [Kreiner, W (2013)].



7. Entropie – ein Maß für die Unordnung?

Da ist etwas dran – weil wir „Ordnung“ ganz unbewusst mit einem „funktionierenden System“ in Verbindung bringen. Ein System ist ein Schema oder eine Kombination von Teilen, die nur dann ihren Zweck erfüllt, wenn die Elemente in einer ganz bestimmten Weise angeordnet sind und nur so etwas bewirken können: In einem alphabetischen System einer Bibliothek steht L nach K und ermöglichen das Auffinden einer Schrift. Und bei einem Automotor müssen die Kolben in den Zylindern angeordnet sein, und die Scheibenwischer an der Windschutzscheibe. Es würde nichts mehr funktionieren, wenn ein Buch nicht an der richtigen Stelle stünde oder die Scheibenwischer mit den Kolben vertauscht würden.

Die vielen einzelnen Elemente eines größeren Systems könnten theoretisch auf eine riesigen Anzahl von Arten angeordnet sein. Aber nur bei ganz wenigen Anordnungen funktioniert das System. Wir empfinden dann die Teile als „geordnet“ und das System als „in Ordnung“, im Sinn von funktionsfähig. Der Makrozustand, der das Funktionieren gewährleistet, hat nur wenige Mikrozustände. Und damit ein kleines statistisches Gewicht W und einen kleinen Zahlenwert seines Logarithmus. Eine niedrige Entropie.

8. Notizen und Zusammenfassung

Betrachtet man die beiden Experimente in Bild 5 und 7, was stellt sich da alles als gleich oder gleichbleibend heraus?

Da ist einmal der Wert der Größe Q_{rev}/T , der bei Änderung von T derselbe bleibt. Das liegt eben daran, dass die Wärme Q_{rev} der Arbeitsleistung entspricht und diese proportional zur absoluten Temperatur T ist, so dass nach einer Division durch T der verbleibende Ausdruck nicht mehr davon abhängt.

Gleich ist auch in beiden Gedankenversuchen unter den getroffenen Voraussetzungen das Verhältnis der Volumina vor und nach der Expansion sowie, dass es sich um isotherme Vorgänge handelt.

Deshalb ändert sich die Entropie um denselben Betrag. Die Zunahme in der Anzahl der Mikrozustände ist dieselbe.

Leistet das Gas bei der isothermen Ausdehnung Arbeit, dann kann man die Sache umkehren, das Arbeitsgas mit Hilfe der mechanisch gespeicherten Energie wieder komprimieren und dieselbe Wärmeenergie in den Speicher zurück fließen lassen. So ein Vorgang heißt „reversibel“ (=umkehrbar), und deshalb bekommt die geflossenen Wärmemenge den Index Q_{rev} .

Die Stirling-Näherung lautet $N! \approx N^N \cdot e^{-N} \cdot (2\pi N)^{1/2}$. Da im Logarithmus die Produkte zu Summanden werden, genügt für große N als Näherung $N! \approx N^N$ und $\ln(N!) \approx N \cdot \ln N$.

Die höchste Entropie hat das System im Zustand der Gleichverteilung, mit $S = k \cdot \ln W_{\text{max}}$. Es befindet sich aber nicht immer in diesem Makrozustand. Im Laufe der Zeit sind es fallweise auch andere Makrozuständen, die, je nach ihrem statistischen Gewicht W , zur Entropie beitragen. Für große Teilchenzahlen genügt es, den Logarithmus von W_{max} allein zu nehmen.

Die Zufallsverteilung gilt für das ideale Gas (ohne Anziehungs- oder Abstoßungskräfte). Je stärker Moleküle Kräften ausgesetzt sind oder welche ausüben, desto stärker wird die zufällige Verteilung eingeschränkt und umso weniger können sich die Phänomene der Entropie bemerkbar machen. Bei sehr starken Anziehungskräften und mit abnehmender Temperatur bilden sich Strukturen mit einer deutlich geringeren Anzahl möglicher Mikrozustände und schließlich bleibt nur noch ein Mikrozustand – der ideale Kristall.

Literatur

Brown, R (1905). A brief account of microscopical observations made in the months of June, July and August, 1827, on the particles contained in the pollen of plants; and on the general existence of active molecules in organic and inorganic bodies. *Philosophical Magazine*, 4, 161–173.

Clausius, R (1865). Über verschiedene, für die Anwendung bequeme Formen der Hauptgleichungen der mechanischen Wärmetheorie. (auch Vortrag vor der Zürcher Naturforschenden Gesellschaft). In: *Annalen der Physik und Chemie*. Band 125, 353–400.

Gay-Lussac (1807). <https://de.wikipedia.org/wiki/Gay-Lussac-Versuch> . Sowie: Joseph Louis Gay-Lussac: *Premier Essai pour déterminer les variations de température qu'éprouvent les gaz en changeant de densité, et considérations sur leur capacité pour le calorique*. Mém. d'Arcueil 1807; erneut abgedruckt in Ernst Mach: *Die Principien der Wärmelehre*, Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig 1896, ab S. 461. Siehe auch darin die Erläuterungen ab S. 198.

Joule, JP, Thomson, W (1852). On the thermal effects experienced by air in rushing through small apertures. *Philosophical Magazine, Series 4*, 4, Issue 284, 481-492.

Kreiner, W (2013). Entropie – was ist das? p. 12. [10.18725/OPARU-2609](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:hbz:5:1-63862-p0120-9)

NN 1: <http://www.biologie-schule.de/diffusion.php>

NN 2: https://de.wikipedia.org/wiki/Brownsche_Bewegung

Lizenzhinweis: [Jkrieger](#) am [Deutschen Krebsforschungszentrum](#) in der Arbeitsgruppe B040

Biophysik der Makromoleküle, [Brownianmotion beads in water spim video](#), [CC BY-SA 3.0 DE](#)

NN 3: <https://de.wikipedia.org/wiki/Teichfrosch>

Lizenzhinweis: Helge Busch-Paulick (Grand-Duc @ Wikipedia)

(https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Rana_esculenta_on_Nymphaea_edit.JPG), „Rana esculenta on Nymphaea edit“, <https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/legalcode>

NN 4: <https://de.wikipedia.org/wiki/Maxwell-Boltzmann-Verteilung>

NN 5: <https://de.wikipedia.org/wiki/H-Theorem>

NN 6: <https://en.wikipedia.org/wiki/H-theorem>

NN 7: <https://de.wikipedia.org/wiki/Osmose>

Wedler G (1982). *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*. Verlag Chemie. S 46.